

## RESIST SURFACE ANTIREFLECTION FILM FORMABLE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

Publication number: JP6051523

Publication date: 1994-02-25

Inventor: NISHI MINEO; MAKISHIMA HIDEO

Applicant: MITSUBISHI CHEM IND

Classification:

- International: G03F7/004; G03F7/11; G03F7/16; H01L21/027;  
G03F7/004; G03F7/11; G03F7/16; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; G03F7/16; H01L21/027

- european:

Application number: JP19930126265 19930527

Priority number(s): JP19930126265 19930527; JP19920141805 19920602

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6051523

PURPOSE: To form a pattern high in dimensional accuracy by using a composition consisting of an aq. solution of a water soluble fluorine compound as a resist surface antireflection film formable composition, forming and removing an antireflection film by simple method. CONSTITUTION: The resist surface antireflection film formable composition consists of the aq. solution of water soluble fluorine compound. The water soluble fluorine compound is, for instance, perfluoroalkyl carboxylic acid and its salt. The composition consisting of the water soluble fluorine compound is applied to a resist film obtained by applying a photoresist composition to a substrate. After that, a prescribed pattern is exposed on the photoresist and the obtained resist surface antireflection film and is developed to form the pattern. As a result, the antireflection film is easily formed since the resist surface antireflection film formable composition is applied to the photoresist as an aq. solution. And the antireflection film is easily removed by washing or developing with an alkali solution.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-51523

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)IntCl <sup>5</sup> G 0 3 F 7/11 7/16 H 0 1 L 21/027	識別記号 5 0 3	庁内整理番号 F I	技術表示箇所
		7352-4M 7352-4M	H 0 1 L 21/ 30 3 6 1 T 3 6 1 L

審査請求 未請求 請求項の数5(全6頁)

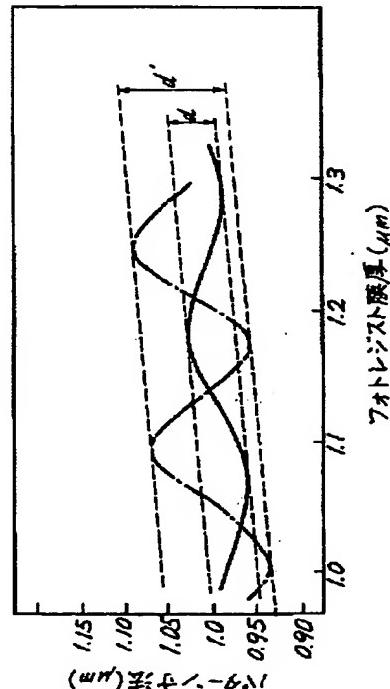
(21)出願番号 特願平5-126265	(71)出願人 000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日 平成5年(1993)5月27日	(72)発明者 西 峰雄 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内
(31)優先権主張番号 特願平4-141805	(72)発明者 牧島 秀夫 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内
(32)優先日 平4(1992)6月2日	
(33)優先権主張国 日本(JP)	(74)代理人 弁理士 長谷川 一

(54)【発明の名称】 レジスト表面反射防止膜形成性組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】

【構成】 水溶性フッ素化合物の水溶液からなるレジスト表面反射防止膜形成性組成物、並びに、基板上にフォトレジスト組成物を塗布する工程、上記反射防止膜形成性組成物を塗布する工程、塗布膜に所定パターンを露光する工程、及びフォトレジストを現像する工程からなるパターン形成方法。

【効果】 本発明の組成物は、フォトレジスト上に水溶液として塗布できるため、容易に反射防止膜が形成でき、しかも水洗又はアルカリ現像により容易に除去できる。従って、本発明のパターン形成方法により簡便で、しかも寸法精度の高いパターン形成をすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性フッ素化合物の水溶液からなるレジスト表面反射防止膜形成性組成物。

【請求項2】 水溶性フッ素化合物が、

- ① ベルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、
- ② ベルフルオロアルキルスルホン酸及びその塩、
- ③ ベルフルオロアルキルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩、
- ④ ベルフルオロアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、
- ⑤ ベルフルオロアルキルアミン及びその塩、
- ⑥ ベルフルオロアルキルスルホンアミド、並びに
- ⑦ ベルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及びその誘導体、からなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性化合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 水溶性フッ素化合物としてベルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及び/又はその誘導体と他の水溶性フッ素化合物とを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 水溶性フッ素化合物の水溶液が水溶性高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 基板上にフォトレジスト組成物を塗布する工程、得られたフォトレジスト上にレジスト表面反射防止膜形成性組成物を塗布する工程、該フォトレジスト及び得られたレジスト表面反射防止膜に所定パターンを露光する工程、及び該フォトレジストをアルカリ水溶液を用いて現像する工程、を包含するパターン形成方法において、該レジスト表面反射防止膜形成性組成物として、水溶性フッ素化合物の水溶液からなる組成物を用いることを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般に輻射線に感応するフォトレジストを用いパターン形成を行う際のレジスト表面反射防止膜を形成するための組成物及びこれを用いるパターンの形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子の集積度の向上と共にパターンの微細化も進んでいる。そこでは依然として光を光源とした光リソグラフィが使われている。そして現在では、その高解像性と優れたアライメント精度ゆえ、縮小投影露光法が主流である。光リソグラフィで一層レジスト法にて微細パターンを形成する際の課題は、基板段差によるレジスト膜厚の局所的変動によるパターン寸法の変化（バルク効果）及び基板段差側壁等からの散乱光によるレジストの局所的過剝露光によるパターン寸法の細り（ノッティング効果）にある。また、縮小投影露光は屈折光学系を使うので、単色光を光源として用いるが、

この単色光を用いることによって生じる問題点がある。

【0003】即ち、レジストへの入射光、レジスト表面からの反射光、レジスト/基板界面からの反射光の相互間で、干渉が生じ、レジスト膜厚のわずかな変動に伴なってレジスト中へ吸収される実効的光量の変動が $\lambda/2n$  ( $\lambda$ : 露光波長、n: レジストの屈折率) の周期で生じ、レジストパターン寸法に変動が生じたり（膜内多重反射効果）、レジストの厚さ方向に周期的な光強度の分布が生じ、現像後のレジストパターン断面にそれに対応した波打ち形状が生じる（定在波効果）。これらはいずれもレジストパターン寸法の変動や解像不良の原因となる。

【0004】これら、従来の一層レジスト法の問題点を解決する方法として、多層レジスト法やARC法、ARCOR法などが提案されている。しかし、多層レジスト法は、レジスト層を三層形成し、その後パターン転写を行ってマスクとなるレジストパターンを形成するため、工程数が多くスループットが低いという問題がある。ARC法は、レジスト下部に形成した反射防止膜を現像によりウエットエッチングするため、サイドエッチ量が多く、このことによる寸法精度の低下が大きいという問題がある。ARCOR法とはレジスト膜の上に一層及び多層の油溶性ベルフルオロアルキル化合物の干渉型反射防止膜を塗布して、レジスト膜中の多重反射を抑える方法であるが、ここで使用する反射防止膜は水溶液として塗布できず、従って溶剤溶液として塗布するが、当然、水洗では反射防止膜を除去できないため煩雑であり、またかなり工程数、使用材料が増加するという問題がある。なお、多層レジスト法に関しては特開昭51-10775号などに記載されている。またARC法は特開昭59-93448号に、ARCOR法は特開昭62-62520号に記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の背景に鑑みされたもので、その目的はパターンを形成する際に、フォトレジスト膜上に塗布して表面反射防止膜を形成するための組成物を提供することにある。また、他の目的はパターン形成に際してレジストパターン寸法の変動や解像度を改良する方法であって、反射防止膜形成用組成物を水溶液として塗布することができ、かつ、得られた反射防止膜を、フォトレジストパターン形成の後、一般的後工程である水洗、アルカリ現像等の簡便な方法にて除去し得る方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために本発明者らは種々検討を重ねた結果、水溶性フッ素化合物をフォトレジスト上に塗布した場合には、形成された水溶性フッ素化合物膜が水洗、現像により容易に除去でき、反射防止膜としての機能に優れていることを見い出し本発明を完成した。

3

【0007】即ち、本発明の要旨は、水溶性フッ素化合物の水溶液からなるレジスト表面反射防止膜形成性組成物に存する。また、他の要旨は、基板上にフォトレジスト組成物を塗布する工程、得られたフォトレジスト上にレジスト表面反射防止膜形成性組成物を塗布する工程、該フォトレジスト及び得られたレジスト表面反射防止膜に所定パターンを露光する工程、及び該フォトレジストをアルカリ水溶液を用いて現像する工程、を包含するパターン形成方法において、該レジスト表面反射防止膜形成性組成物として、水溶性フッ素化合物の水溶液からなる組成物を用いることを特徴とするパターン形成方法に存する。

【0008】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明のレジスト表面反射防止膜形成性組成物において、水溶性フッ素化合物としては、水溶性を有するフッ素化合物であれば特に限定されないが、例えば次のものが挙げられる。ペルフルオロノナンカルボン酸アンモニウム ( $C_9F_{19}COONH_4$ ) 等のペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、ペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム ( $C_9F_{19}SO_3NH_4$ ) 等のペルフルオロアルキルスルホン酸及びその塩、下記式(I)で示される  $p$ -ペルフルオロノニルベンゼンスルホン酸等のペルフルオロアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、下記式(II)で示される  $p$ -ペルフルオロノニルオキシベンゼンスルホン酸等のペルフルオロアルキルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩、下記式(III)で示されるペルフルオロノニルトリメチルアンモニウムクロリド等のペルフルオロアルキルアミン及びその塩、下記式(IV)で示される  $N$ -プロピル- $N$ -(2-ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルホンアミド等のペルフルオロアルキルスルホンアミド、 $\alpha$ -ペルフルオロノニル- $\omega$ -メトキシポリオキシエチレン ( $C_9F_{19}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$  等) 等のペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及びその誘導体等が挙げられる。

【0009】

【化1】

10

20

30

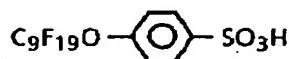
40

50

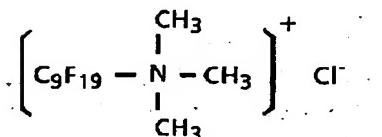
4



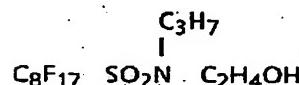
(I)



(II)



(III)



(IV)

【0010】なお、上記カルボン酸、スルホン酸の塩の種類としては、ナトリウム塩、アンモニウム塩等の無機塩及びアルキルアミン塩等の有機塩が挙げられる。アミンの塩としては、塩酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、カルボン酸塩等の有機酸塩及び四級塩等が挙げられる。本発明における水溶性フッ素化合物の水に対する溶解度は、通常1重量%以上である。水溶性フッ素化合物のなかでも、ペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、又はペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及びその誘導体が溶解性の点で好ましい。

【0011】本発明の組成物は、フォトレジスト膜上に塗布することにより、表面反射防止膜を形成するために使用されるものであるが、塗布性及び塗布膜の反射防止効果の点から、水溶性フッ素化合物として水溶性のペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及び／又はその誘導体(A)と、他の水溶性フッ素化合物(B)とを併用するのが好ましい。

【0012】この場合の配合割合は、通常(A)/(B)=9/1~1/9(重量比)であるが、好ましくは(A)/(B)=8/2~2/8である。上記割合においてBが少なすぎるとパターン寸法精度が低下し、又、多すぎてもパターン寸法精度が低下する。他の水溶性フッ素化合物(B)としては、ペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸及びその塩、ペルフルオロアルキルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩、ペルフルオロアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、ペルフルオロアルキルアミン及びその塩、ペルフルオロアルキルスルホンアミド等から選ぶことが推奨されるが、特にペルフルオロアルキルカルボン酸塩が好ましく、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩とペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物及び／又はその誘導体との混合物が反射防止効果及び塗膜形成の面から最も好ましい。

【0013】また、本発明の組成物は、水溶性フッ素化合物に加えて水溶性の高分子化合物を含有してもよい。水溶性高分子化合物としては、周知の水溶性高分子化合

物はいずれも使用でき、例えば、澱粉及びその誘導体、ゼラチン、カゼイン、アルギン酸、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメチルビニルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。この中でも、ポリビニルビロリドンが好ましい。

【0014】この場合の水溶性フッ素化合物(C)と水溶性高分子化合物(D)との割合は、通常C/D=9.5/0.5~0.5/9.5(重量比)であるが、好ましくはC/D=9/1~4/6である。水溶性高分子化合物を水溶性フッ素化合物の水溶液に含有させる時は、塗膜の安定性が向上するという効果を奏する。

【0015】本発明の組成物は、上記の如き水溶性フッ素化合物の水溶液である。水溶性フッ素化合物の水に対する添加量は水溶液を形成している限り特に限定されないが、反射防止膜形成時の使用濃度として、水に対して通常1~30重量%、好ましくは3~25重量%である。なお、本発明の組成物は、予めより高濃度の組成物を製造しておき、これを水で希釈して上記濃度としてから使用しても差し支えない。

【0016】一方、本発明のパターン形成方法は、基板上にフォトレジスト組成物を塗布する工程、得られたフォトレジスト膜に所定パターンを露光する工程及び該フォトレジストをアルカリ水溶液を用いて現像する工程からなる公知のパターン形成方法において、露光前のフォトレジスト膜上に、水溶性フッ素化合物の水溶液からなる本発明の組成物を塗布することに特徴を有する。

【0017】本発明のパターン形成方法において対象となるフォトレジスト組成物としてはポジ型、ネガ型のいずれでも良く、従来公知の種々のフォトレジスト組成物が使用できる。ポジ型フォトレジスト組成物としては、通常、アルカリ可溶性樹脂、ナフトキノンジアシド系感光剤及び溶媒からなるナフトキノンジアシド系ポジ型フォトレジスト組成物等が挙げられる。(例えば、特開昭61-118744号公報参照)。

【0018】化学増幅型ポジ型フォトレジストとしては、例えば、ポリヒドロキシスチレンの水酸基をt-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーと光酸発生剤を組み合せたもの(H. Ito, C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012(1983)参照)等が挙げられる。ネガ型フォトレジスト組成物のうち、化学増幅型ネガ型フォトレジストとしては、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤としてのヘキサメチシメラミンおよび光酸発生剤からなるフォトレジスト組成物等が挙げられる。(例えば、W. E. Feely, J. C. Imhof, C. M. Stein, T. A. Fisher, M. W. Legenza: Polym. Eng. Sci., 26, 1101(1986)参照)。

【0019】本発明のパターン形成方法に使用される基

板としては特に限定されないが、シリコン基板、ガリウム砒素基板等のIC製造用基板が一般的である。基板上にフォトレジスト組成物を塗布する方法としては、スピンドルスター等を使用して、常法に従って行なわれる。得られたフォトレジスト組成物の膜厚は、0.3~5.0μ程度である。

【0020】フォトレジストの基板上への塗布後の加熱乾燥処理は、ホットプレート等を用いて行なわれ、通常70~100°Cで30~120秒程度である。本発明の10パターン形成方法では上述のような水溶性フッ素化合物の水溶液からなる組成物をフォトレジスト上に塗布することにより、表面反射防止膜を形成させることを特徴とするものである。

【0021】反射防止膜の膜厚は、露光波長等によって適宜最適化すればよい。本発明では、反射防止膜を形成するための組成物として、水溶性フッ素化合物の水溶液からなる組成物を用いるため、形成された反射防止膜は露光後、アルカリ水溶液での現像時に、或は単に水洗することにより容易に除去できる。しかも、フォトレジスト上にかかる反射防止膜が形成されていることにより、レジストパターン寸法の変動や解像度が改善される。

【0022】なお、フォトレジスト膜上に形成された、水溶性フッ素化合物からなる塗布膜は、露光後の現像の際にアルカリ水溶液の現像液により除去することができるが、現像前に予め水洗浄し、除去するのが好ましい。基板上に形成されたフォトレジスト塗布膜に像転写を行うのに使用する露光波長としては、通常g線(436nm), i線(365nm), Xe-C1エキシマレーザ光(308nm), Kr-Fエキシマレーザ光(248nm), Ar-Fエキシマレーザ光(193nm)であるが、更に多波長の場合にも有効である。

【0023】フォトレジスト膜及び反射防止膜を露光後、必要に応じて露光後加熱(PEB)を行なってもよい。PEBの条件としては、ホットプレート等を用い、90~120°Cで60~120秒程度の条件が好適に使用される。ホットプレートの代わりにコンベクションオーブンを用いてもよいが、この場合は通常ホットプレートを使用した場合よりも長い時間が必要とされる。

【0024】露光後にフォトレジストを現像するための40アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等の水溶液もしくは、これにアルコール等を添加したものを使用することができる。

【0025】また、必要に応じて界面活性剤等を添加して使用することもできる。現像時間は0~180秒程度、現像温度は15~30°C程度が望ましい。なお、フォトレジスト現像液は、使用に際し漏過して不溶物を除去して使用される。

#### 【0026】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の具体的な態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何等限定されるものではない。

#### 【0027】実施例-1

ボジ型フォトレジストMCP R-2000H（三菱化成（株）製：商品名）をスピンドルコーターを用いて複数のベアシリコンウエハー上に塗布し、その後80°Cで90秒ブリーフを行い、それぞれ厚さ1.0~1.3μmのフォトレジスト塗布膜を形成した。

【0028】かかる後、各レジスト上にペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム（ユニダイイン DS-101、ダイキン工業（株）製商品名）の20重量%水溶液を塗布し、80°Cで90秒ブリーフを行い、厚さ700オングストロームのペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム塩の膜からなる反射防止膜を形成した。

【0029】次で、露光装置（NSR1755i7A：ニコン社製）を用い、同一露光量で1.0μmのバターンを転写し、純水にてウエハーをリノスし、反射防止膜を溶解除去し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、50秒現像し、レジストバターンを形成した。各ウエハーにつき、バターン寸法を測定し、フォトレジスト塗布膜とバターン寸法との関係を図1に実験で示した。

【0030】図1において、バターン寸法変動曲線のカーブの最下点を結ぶ直線とカーブの最上点からバターン寸法変動量を求めた。結果を表-1に示す。また、反射防止膜の塗膜性（塗布性及び塗膜の性能維持安定性を併せた性能）及び現像後の剥離性を合わせて表-1に示す。

#### 【0031】実施例-2

ペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム水溶液の代わりに、ペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物の誘導体（A<sub>1</sub>）（フタージェント2.50、（株）ネオス製商品名）と実施例-1のペルフルオ

ロアルキルカルボン酸アンモニウム塩（B<sub>1</sub>）との混合水溶液（重量比：（B<sub>1</sub>）/（A<sub>1</sub>）=7/3、濃度10重量%）を塗布した以外は実施例-1と同様に行ない、評価した。結果を表-1に示す。

#### 【0032】実施例-3

水溶性フッ素化合物としてペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム塩（B<sub>1</sub>）とペルフルオロアルキルアルコール・エチレンオキシド付加物（A<sub>2</sub>）、及び水溶性高分子化合物としてポリビニルビロリドン（C<sub>1</sub>）を重量比でB<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>=7.5/0.5/2.0に混合して塗布した以外は実施例-1と同様に行ない、評価した。その結果、表-1に示す通り良好な結果を示し、塗膜安定性は実施例-2より更に向上した。

#### 【0033】実施例-4

水溶性フッ素化合物としてペルフルオロアルキルスルホン酸（D<sub>1</sub>）と水溶性高分子化合物としてポリビニルビロリドン（C<sub>1</sub>）とを重量比でD<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>=6/4に混合して塗布した以外は実施例-1と同様に行ない、評価した。その結果、表-1に示す通り良好な結果を示し、塗膜安定性は実施例-2より更に向上した。

#### 【0034】比較例-1

実施例-1において、反射防止膜を形成しなかった以外は同様に行ない、評価した。なお、フォトレジスト塗布膜とバターン寸法との関係を図1に一点鎖線で示した。評価結果を表-1に示す。

#### 【0035】比較例-2

ペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム水溶液の代わりに、ペルフルオロアルキルポリエーテル（デュポン社KRYPTOX：登録商標）のフレオン溶液（濃度10重量%）を用いた以外は実施例-1と同様にしてバターン形成を行ったが、純水でのリノス及び現像液にてペルフルオロアルキルポリエーテル塗布膜が除去できず、現像後のバターン形成ができなかった。

#### 【0036】比較例-3

ペルフルオロアルキルカルボン酸アンモニウム水溶液の代わりに、水溶性多糖類のアルギン酸ナトリウムの水溶液を塗布し、以下実施例-1と同様にして評価した。

#### 【0037】

#### 【表1】

表-1

	寸法制御性 ( $\mu\text{m}$ )	塗膜性	剥離性
実施例-1	0.05	良好	良好
実施例-2	0.05	極めて良好	良好
実施例-3	0.07	極めて良好	良好
実施例-4	0.07	極めて良好	良好
比較例-1	0.12	—	—
比較例-2	—	良好	—
比較例-3	0.10	良好	良好

## 【0038】

【発明の効果】本発明の組成物は、フォトレジスト上に水溶液として塗布できるため容易に反射防止膜が形成でき、しかも水洗又はアルカリ水溶液による現像により容易に除去できる。しかも、本発明のパターン形成方法によれば簡単な方法で反射防止膜を形成及び除去でき、寸法精度の高いパターンを形成することができ、LSI等\*

\*を工業的に製造するうえで利するところが大である。

## 20 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例-1及び比較例-1におけるフォトレジスト膜厚とパターン寸法との関係を示す図である。

## 【符号の説明】

d : 実施例-1 のパターン変動量

d' : 比較例-1 のパターン変動量

【図1】

